

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 40 39 334 A 1

②1 Aktenzeichen: P 40 39 334.8
②2 Anmeldetag: 10. 12. 90
②3 Offenlegungstag: 4. 7. 91

⑤1 Int. Cl.⁵:
G 03 F 7/039
G 03 F 7/022
G 03 F 7/095
G 03 F 7/11
G 03 F 7/32
// G03F 7/16 (C08L
35/00,25/02,
33/00)C08K 5/28;
C08J 3/28,C08F 8/50,
C08L 61/06,25/18,
H01L 21/312

DE 40 39 334 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
28.12.89 US 458005

⑦1 Anmelder:
Hoechst Celanese Corp., New York, US

⑦4 Vertreter:
Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Seiffert, K.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

⑦2 Erfinder:
Osuch, Christopher E., Morris, N.J., US; MacFarland,
Michael J., Washington, N.J., US;
Brahim-Jankauskas, Karime, Langhorne, Pa., US

⑤4 Lichtempfindlicher Gegenstand und Verfahren zur Erzeugung eines Bildes

⑤7 Lichtempfindlicher Gegenstand, der ein Substrat, eine durch Strahlung depolymerisierbare Schicht auf dem Substrat und eine lichtempfindliche Schicht umfaßt. Die depolymerisierbare Schicht umfaßt vorzugsweise ein depolymerisierbares Copolymer von t-Butylstyrol und Maleimid, und die lichtempfindliche Schicht umfaßt vorzugsweise ein o-Chinondiazid im Gemisch mit einem wasserunlöslichen, in wäßrigem Alkali löslichen Bindemittelharz.

DE 40 39 334 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Photoresistgegenstand mit verbessertem Bildkontrast.

Es ist in der Technik bekannt, Photoresistzusammensetzungen herzustellen, wie jene, die in den US-Patentschriften 36 66 473, 41 15 128 und 41 73 470 beschrieben sind. Auf diese US-Patentschriften wird hier Bezug genommen. Diese Zusammensetzungen enthalten alkalilösliche Phenol-Formaldehyd-Novolakharze zusammen mit lichtempfindlichen Naphthochinondiazidverbindungen. Die Harze und Sensibilisatoren werden in einem organischen Lösungsmittel aufgelöst und als ein dünner Film auf einem Substrat aufgebracht, das für die speziell erwünschte Anwendung geeignet ist. Die Fähigkeit eines Resists, sehr kleine Abmessungen in der Größenordnung eines Mikrons oder geringer zu reproduzieren, ist äußerst wichtig bei der Herstellung integrierter Schaltungen auf Silicium-Chips und ähnlichen Teilen in großem Maßstab. Die Schaltdichten auf einem solchen Chip kann gewöhnlich nur durch Steigerung der Auflösungsfähigkeit des Resists erhöht werden. Mit o-Chinondiazid sensibilisierte Phenol-Formaldehydesiste haben hohe Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen im Submikronbereich, wenn die Resistschichtdicke genügend klein ist, so daß Beugungs- und Absorptionswirkungen die Auflösung nicht beschränken. Dicke Resistschichten dieses Typs, d. h. dicker als etwa ein Mikron, haben ein hohes Verhältnis von Breite zu Höhe und eine sehr verminderte Auflösung infolge optischer Beugungs- und Absorptionswirkungen. Wenn eine Belichtung eines mit o-Chinondiazid sensibilisierten Phenol-Formaldehydesists optisch erfolgt, haben Linsen mit großer numerischer Öffnung begrenzte Verwendung wegen ihrer engen Brennpunktiefe, was die Verwendung von dünnen Filmen erforderlich macht. Es ist praktisch, einen Elektronenstrahl zu verwenden, doch wird das Auflösungsvermögen durch Streuwirkungen beschränkt. Belichten durch Kontaktdrucken vermeidet auch das Problem der Brennpunktiefe, führt aber zu anderen Nachteilen. Kontaktdrucken neigt dazu, die Masken zu verkratzen, so daß Kontaktmasken eine kurze Lebensdauer haben. Ein Drucken aus der Nähe statt Kontaktdrucken verlängert die Lebensdauer der Maske, doch werden die Beugungswirkungen schlechter. Die Beugungswirkungen können etwas vermindert werden, indem man die Wellenlänge des Lichtes für das Belichten herabsetzt, doch ist diese Art der Verbesserung letztlich durch die Lichtempfindlichkeit und die Absorptionseigenschaften des Resists begrenzt. Wegen dieser Probleme war es nicht praktisch durchführbar, allgemein dicke Masken mit ausreichend hohem Auflösungsvermögen aus diazosensibilisierten Phenol-Formaldehydharzen herzustellen.

Um die Wellenlänge des Lichtes zum Belichten zu vermindern, ist eine Klasse von Resisten bekannt, die für tiefe UV-Strahlung empfindlich sind. Diese bestehen aus durch Strahlung abbaubaren Alkylacrylat- oder -methacrylatpolymeren. Solche Resiste und ihre Verwendung sind beispielsweise in den US-Patentschriften 35 38 137, 39 34 057 und 39 84 582 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird. Alkylmethacrylatpolymere, wie Polymethylmethacrylat und dessen Copolymere, werden typischerweise durch UV-Strahlung oder durch einen Elektronenstrahl bildweise belichtet. Diese Harzsysteme erfordern große Belichtungsdosierungen, und daher ist die Bilderzeugungszeit sehr groß und der Durchsatz gering. Alkylmethacrylatpolymere sind auch mit anderer Strahlung hoher Energie abbaubar. Röntgenstrahlung im Bereich von 5 bis 50 Å erzeugt eine besonders scharfe Kante, und mit dieser Strahlungstyp ist ein sehr hohes Verhältnis von Breite zu Höhe möglich. Computergesteuertes direktes Schreiben mit Röntgenstrahlung ist jedoch bei der elektrischen Technologie nicht praktisch, und Projektionsdrucken mit Röntgenstrahlung ist technisch nicht durchführbar. Kontaktdrucken und Drucken aus der Nähe können mit Röntgenstrahlung erfolgen, doch sind zur Herstellung geeigneter Masken gute Materialien nicht verfügbar. Solche Resistschichten können auch selektiv durch bildweise Belichtung mit tiefem Ultraviolettlicht bei einer Wellenlänge von weniger als etwa 3000 Å abgebaut werden. Direktes Beschreiben ist wiederum nicht praktisch, während Projektionsbelichtung die Bildauflösung beschränkt. Kontaktbelichtungsmasken können hergestellt werden, doch sind solche Schichten schwierig gleichmäßig zu gewinnen.

Es ist auch bekannt, daß der Kontrast verbessert werden kann, indem man die sogenannten ortsveränderlichen gleichförmigen Masken oder Kontrastverbesserungsschicht-Photoresiste herstellt. Nach dieser Methode wird eine positiv arbeitende Photoresistschicht auf einem Substrat aufgebracht, und darauf wird eine zweite lichtempfindliche Schicht bildweise aufgebracht, um eine Photomaske zu erzeugen, die für eine zweite Belichtung eng auf dem unteren Photoresist haftet. Dieser enge Maskenkontakt vermindert die Beugung und erhöht somit den Kontrast. In einem bekannten System wird eine Polymethylmethacrylatschicht mit einer Novolak/o-Chinondiazidschicht überzogen. Eine eng anhaftende Maske wird gebildet, indem man zunächst die oberste Schicht belichtet und entwickelt. Sowohl der Bildbereich der obersten Schicht als auch die untere Schicht sind in dem Entwickler unlöslich. Der Gegenstand wird dann insgesamt mit einer Strahlungsquelle belichtet, für die die obere Maske im wesentlichen opak ist und die die untere Schicht bildweise zersetzt, um die belichteten Flächen in einem Entwickler löslich zu machen. Der Rest der oberen Maske sowie die Nichtbildbereiche der unteren Schicht werden dann entfernt. Die vorliegende Erfindung verbessert diesen Gegenstand mit zwei Niveaus durch Verwendung einer Zusammensetzung für das untere Niveau, die am stärksten bevorzugt ein Copolymer von p-Butylstyrol und Maleimid ist. Dieses Material hat ein höheres Tg, größere Beständigkeit gegen Fluorplasmaätzen und ist empfindlicher für bilderzeugende Energien als Alkylmethacrylate.

Die Erfindung liefert einen lichtempfindlichen Gegenstand mit zwei Niveaus, der ein Substrat und eine als Überzug auf dem Substrat aufgebrachte durch Strahlung depolymerisierbare Zusammensetzung umfaßt, wobei diese Zusammensetzung ein Copolymer von wenigstens etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Maleimid und etwa 10 bis etwa 90 Mol-% einer Styrolverbindung, die aus der Gruppe Styrol, alpha-Methylstyrol, 4-(C₁-C₃-Alkyl)-styrol, 2,4-Di-(C₁-C₃-alkyl)-styrol oder eines Monomers der Formel CH₂=CR₂M ausgewählt ist, worin R₂ H oder (C₁-C₃)-Alkyl ist und worin M CN oder -CO₂R₆ ist, worin R₆ (C₁-C₃)-Alkyl bedeutet, sowie 0 bis nicht mehr als etwa 90 Mol-% N-(C₁-C₃-Alkyl)-substituiertem Maleimid umfaßt, wobei dieses Copolymer ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 2 000 000 hat, und außerdem eine Schicht einer lichtempfindlichen Zusammensetzung über der durch Strahlung depolymerisierbaren Zusammensetzung aufweist, wobei die lichtempfindliche

Zusammensetzung im Gemisch wenigstens ein wasserlösliches, wäßrig-alkalisch lösliches oder quellbares Bindemittelharz in ausreichender Menge, um ein im wesentlichen gleichmäßiges Gemisch zu bilden, und eine ausreichende Menge wenigstens einer lichtempfindlichen Komponente, um der lichtempfindlichen Zusammensetzung Lichtempfindlichkeit zu verleihen, umfaßt, wobei die lichtempfindliche Komponente ein o-Chinondiazid oder eine Kombination einer Verbindung, die bei der Bestrahlung eine starke Säure bildet, und einer Verbindung, die wenigstens eine C-O-C-Bindung enthält, die durch eine Säure gespalten werden kann, aufweist, gegebenenfalls mit einer Barrierschicht zwischen den beiden obigen Schichten. 5

Die Erfindung liefert weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines Bildes, bei dem man eine durch Strahlung depolymerisierbare Zusammensetzung auf einem Substrat als Überzug aufbringt und trocknet, wobei diese Zusammensetzung ein Copolymer von wenigstens etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Maleimid und etwa 10 bis etwa 90 Mol-% einer Styrolverbindung aus der Gruppe Styrol, alpha-Methylstyrol, 4-(C₁-C₅-Alkyl)-styrol, 2,4-Di-(C₁-C₅-alkyl)-styrol oder eines Monomers der Formel CH₂=CR_aM, worin R_a H oder (C₁-C₅)-Alkyl ist und worin M CN oder -CO₂R_b ist, worin R_b (C₁-C₅)-Alkyl ist, sowie 0 bis nicht mehr als etwa 90 Mol-% N-(C₁-C₅-Alkyl)-substituiertem Maleimid umfaßt, wobei dieses Copolymer ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 2 000 000 hat, und dann bildweise diese Zusammensetzung mit genügend Ultraviolettlicht, Elektronenstrahl, Ionenstrahl oder Röntgenstrahlung belichtet, um die Zusammensetzung zu zersetzen und diese bildweise belichteten Bereiche in einer wäßrigen alkalischen Lösung löslich oder quellbar zu machen, und dann die bildweise belichteten Bereiche mit einer wäßrig-alkalischen Lösung, die die bildweise nicht belichteten Bereiche im wesentlichen nicht entfernt, bildweise entfernt. 10 15

Die Erfindung liefert weiterhin ein Verfahren zur Erzeugung eines Bildes, bei dem man eine durch Strahlung depolymerisierbare Zusammensetzung auf einem Substrat als Überzug aufbringt und trocknet, wobei die Zusammensetzung ein Copolymer von wenigstens etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Maleimid und etwa 10 bis etwa 90 Mol-% einer Styrolverbindung aus der Gruppe Styrol, alpha-Methylstyrol, 4-(C₁-C₅-Alkyl)-styrol, 2,4-Di-(C₁-C₅-alkyl)-styrol oder eines Monomers der Formel CH₂=CR_aM, worin R_a H oder (C₁-C₅)-Alkyl ist und worin M CM oder -CO₂R_b ist, worin R_b (C₁-C₅)-Alkyl bedeutet, und 0 bis nicht mehr als etwa 90 Mol-% N-(C₁-C₅-Alkyl)-substituiertem Maleimid umfaßt und wobei das Copolymer ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 2 000 000 hat, und dann über dieser durch Strahlung depolymerisierbaren Zusammensetzung eine Schicht einer lichtempfindlichen Zusammensetzung als Überzug aufbringt und trocknet, wobei diese lichtempfindliche Zusammensetzung im Gemisch wenigstens ein wasserunlösliches, in wäßrigem Alkali lösliches oder quellbares Bindemittelharz in ausreichender Menge, um ein im wesentlichen gleichmäßiges Gemisch zu bilden, und eine ausreichende Menge wenigstens einer lichtempfindlichen Komponente, um der lichtempfindlichen Zusammensetzung Lichtempfindlichkeit zu verleihen, umfaßt, wobei die lichtempfindliche Komponente ein o-Chinondiazid oder eine Kombination einer Verbindung, die bei Bestrahlung eine starke Säure bildet, und einer Verbindung, die wenigstens eine C-O-C-Bindung enthält, die durch eine Säure aufgespalten werden kann, umfaßt, und dann bildweise die lichtempfindliche Schicht bildweise bilderzeugender Energie aussetzt, die Nichtbildbereiche der lichtempfindlichen Schicht mit einer wäßrig-alkalischen Entwicklerlösung entfernt und sodann insgesamt die durch Strahlung depolymerisierbare Schicht genügend bilderzeugender Energie aussetzt, für welche die Bildbereiche der lichtempfindlichen Schicht im wesentlichen nicht übertragend sind, und sodann die Nichtbildbereiche der durch Strahlung depolymerisierbaren Schicht und die Bildbereiche der lichtempfindlichen Schicht entfernt. 20 25 30 35 40

Die strahlungsempfindliche Schicht nach dieser Erfindung setzt sich aus einer durch Strahlung depolymerisierbaren Komponente zusammen, die ein Copolymer von wenigstens etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Maleimid und etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Styrolverbindung aus der Gruppe Styrol, alpha-Methylstyrol, 4-(C₁-C₅-Alkyl)-styrol, 2,4-Di-(C₁-C₅-alkyl)-styrol oder eines Monomers der Formel CH₂=CR_aM, worin R_a H oder (C₁-C₅)-Alkyl ist und worin M CN oder -CO₂R_b ist, worin R_b (C₁-C₅)-Alkyl bedeutet, und 0 bis nicht mehr als etwa 90 Mol-% N-(C₁-C₅-Alkyl)-substituiertem Maleimid ist. Das am meisten bevorzugte Copolymer ist ein alternierendes t-Butylstyrol/Maleimid-Copolymer mit einem Molekulargewicht von etwa 100 000. Die Herstellung dieses Copolymers ist in der US-Patentanmeldung 06/5 47 815 beschrieben, die am 1. November 1983 eingereicht wurde und auf die hier Bezug genommen wird. 45

Bei der bevorzugten Ausführungsform wird das Copolymer in der strahlungsempfindlichen Schicht durch Copolymerisieren von t-Butylstyrol und Maleimid hergestellt, obwohl auch andere Herstellungsmethoden möglich sind. Unter den Copolymeren, die für die vorliegende Erfindung brauchbar sind, finden sich jene, die wenigstens 10% Maleimid und nicht mehr als etwa 90 Mol-% Styrolverbindung enthalten. Besonders brauchbare Copolymere sind jene, die etwa 40 bis 60 Mol-% Maleimid und etwa 40 bis 60 Mol-% Styrolverbindung enthalten. Copolymere, die etwa 50 Mol-% t-Butylstyrol enthalten, sind am meisten bevorzugt. 50 55

Die Copolymere der vorliegenden Erfindung können hergestellt werden, indem man die oben beschriebenen Monomeren in einem geeigneten flüssigen Polymerisationslösungsmittel in Gegenwart von freien Radikale erzeugendem Polymerisationsinitiator unter typischen Vinylpolymerisationsbedingungen mit freien Radikalen behandelt. 60

Die geeigneten flüssigen Polymerisationslösungsmittel sollten chemisch inert gegenüber allen Reaktionspartnern unter den ausgewählten Polymerisationsbedingungen sein und sollten als ein Lösungsmittel für Reaktionspartner dienen. Geeignete freie Radikale erzeugende Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise organische Peroxyverbindungen, wie die bekannten aliphatischen und aromatischen Peroxyverbindungen einschließlich der peroxidischen Ester oder Säuren, und organische Azonitrilverbindungen, die in der US-PS 37 06 723 beschrieben sind, auf welche hier Bezug genommen wird. Ein besonders zufriedenstellender Initiator ist Azobisisobutyronitril. Typischerweise liegt der Initiator in einer Konzentration von etwa 0,2 bis etwa 2% des Monomergewichtes vor. 65

Obwohl nicht üblicherweise bevorzugt, kann die Polymerisation auch durch aktinische Strahlung eingeleitet

oder katalysiert werden, wie beispielsweise durch Ultraviolettlicht, Röntgenstrahlen oder dergleichen.

Die Polymerisationstemperaturen und -drücke sind nicht kritisch. Die Polymerisation sollte bei einer Temperatur durchgeführt werden, die mit dem verwendeten Initiator, der erwünschten Reaktionsgeschwindigkeit, dem erwünschten Molekulargewicht und anderen dem Fachmann auf dem Gebiet der Vinylpolymerisation mit freien Radikalen bekannten Faktoren in Einklang steht. Die Polymerisation der Monomeren nach der vorliegenden Erfindung wird bequemerweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 50 bis 100°C, vorzugsweise bei etwa 60 bis 70°C durchgeführt. Die Polymerisation kann bei Atmosphärendruck unter einer Inertgasatmosphäre, wie einer solchen von Stickstoff oder Argon, durchgeführt werden, doch können auch autogene Drücke angewendet werden.

Wenn erwünscht, kann das Molekulargewicht des Copolymerproduktes durch Einschluß von ein oder mehreren der bekannten Kettenübertragungsmitteln oder Kettenübertragungslösungsmitteln in die Polymerisationsrezeptur variiert bzw. gesteuert werden. Die genaue Zusammensetzung des Polymers wird durch die Reaktionsbedingungen (Initiator, Initiatorkonzentration, Lösungsmittel, Temperatur), durch die relativen Monomerkonzentrationen und durch die relativen Reaktivitäten spezifischer Monomereinheiten bestimmt. Die Zusammensetzung kann unter Verwendung von Techniken, die dem Fachmann bekannt sind, innerhalb von Grenzen gesteuert werden.

Die mittleren Molekulargewichte aller der oben beschriebenen Polymerzusammensetzungen sind vorzugsweise etwa 500 bis etwa 2 000 000, vorzugsweise etwa 5000 bis etwa 100 000 und am meisten bevorzugt etwa 10 000 bis etwa 90 000 (Gewichtsmittel), gemessen durch Lichtstreuung. Polymere mit einem einfachen Molverhältnis von t-Butylstyrolresten zu Maleimidresten von 1 : 1 in einer alternierenden Polymerstruktur sind am meisten bevorzugt. Diese Polymerzusammensetzungen erhält man bequemerweise, indem man die oben beschriebene Lösungspolymerisation in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels, wie Dodecanthiol, durchführt.

Diese Copolymeren werden normalerweise aus einer Lösung des Polymermaterials in irgendeiner geeigneten Weise, wie durch Spinn gießen oder Eintauchen, als Überzug auf einem Substrat aufgebracht und dann getrocknet, um die flüchtige Materie zu entfernen. Die Lösung des Polymermaterials sollte mit dem Substrat verträglich sein. Die verwendeten Lösungsmittel sollten Siedepunkte unterhalb des Zersetzungspunktes des verwendeten Polymermaterials haben, um eine Entfernung des Lösungsmittels aus dem gegossenen Film durch Erhitzen zu gestatten. Die Überzugslösungsmittel können in der Gesamtzusammensetzung in einer Menge von bis zu etwa 95 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegen. Vorzugsweise ist der Lösungsmittelgehalt derart, daß die Gesamtfeststoffe etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung umfassen. Die Bestimmung eines speziellen Lösungsmittelsystems für ein spezielles Polymermaterial hängt primär von der chemischen Beschaffenheit des Polymermaterials und dem Molekulargewicht ab, wie leicht einsehbar ist. Die Polymerfilme können in verschiedenen Dicken und besonders in einer Dicke von etwa 50 Å bis etwa 10 µm gegossen werden. Die spezielle Dicke hängt von der zu verwendenden Verarbeitungsart ab. Beispielsweise sind 0,5 bis 2 µm für Ätzverfahren allgemein erwünscht.

Bei der Verwendung wird das physikalische Gemisch von Polymer und Lösungsmittel als Überzug auf einem Substrat mit einer Methode, wie durch Spinnen einer Lösung des Gemisches in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, aufgebracht. Die für integrierte Schaltkreise geeigneten Substrate sind allgemein Siliciumplättchen, die einen dünnen Oxidüberzug, wie einen Siliciumoxidüberzug, oder andere Überzüge, wie solche aus Siliciumnitrid oder Aluminium, darauf haben können. Das Verfahren des Spinnbeschichtens ist bekannt und im einzelnen von L. F. Thompson et al in "Introduction to Microlithography" (ACS Symposium Series, Nr. 219, Amer. Chem. Soc., 1983, Seiten 161 bis 214) beschrieben.

Die für die Herstellung des lichtempfindlichen Elementes nach der vorliegenden Erfindung brauchbaren Beschichtungszusammensetzungen werden typischerweise gewonnen, indem man das physikalische Gemisch eines Polymers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel oder einer geeigneten Kombination von organischen Lösungsmitteln, wie sie in der Technik zur Herstellung von Polymerüberzügen verwendet werden, auflöst oder gleichmäßig dispergiert. Geeignete organische Lösungsmittel sollten in der Lage sein, das Substrat zu benetzen und die Polymere zu lösen, mit ihnen aber nicht zu reagieren, und eine Verdampfungsgeschwindigkeit zu haben, die für das Verfahren, z. B. für das Spinnbeschichten, das zur Ablagerung der Copolymerzusammensetzung auf dem Substrat verwendet wird, geeignet ist. Beispiele organischer Lösungsmittel sind Cyclohexanon, Cyclopentanon, Cellosolveacetat, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Dimethoxyethylether und Gemische dieser Lösungsmittel untereinander oder mit einem oder mehreren der niedermolekularen Alkanole, z. B. Methanol oder Hexanol.

Die Konzentration der Beschichtungslösungen oder -dispersionen hängt von dem speziell verwendeten Copolymer sowie dem Lösungsmittel, dem Träger und der verwendeten Beschichtungsmethode ab. Für Spinnbeschichten wird die Konzentration gewöhnlich so ausgewählt, daß sie eine geeignete Filmdicke (typischerweise etwa 1 mm) bei einer bequemen Spinn geschwindigkeit (typischerweise etwa 5000 U/min) ergibt. Typischerweise brauchbare Überzüge erhält man mit Überzugslösungen, die etwa 10 bis etwa 25 Gew.-% des physikalischen Gemisches enthalten. Andere Komponenten, die vorteilhaft in den Überzugszusammensetzungen enthalten sein können, sind Materialien, die dazu dienen, die Filmbildung, die Überzugseigenschaften, die Haftung der Überzüge auf dem Substrat, die mechanische Festigkeit, den Kontrast und die Umkehrempfindlichkeit zu verbessern. Diese Komponenten sind in der Technik bekannt.

Das Substrat kann irgendeine Oberfläche sein, die für die Aufnahme der ersten lichtempfindlichen Schicht darauf geeignet ist. bei der bevorzugten Ausführungsform umfaßt jedoch das Substrat ein oder mehrere Komponenten aus der Gruppe Silicium, Aluminium, Polymerharze, Siliciumdioxid, dotiertes Siliciumdioxid, Siliciumnitrid, Tantal, Kupfer, Polysilicon, Keramik, Aluminium/Kupfer-Gemische, Galliumarsenid und andere solcher Verbindungen der Gruppen III/V. Das Substrat kann eine haftungsverbesserte Schicht einer geeigneten

Zusammensetzung, wie aus Hexaalkyldisilazan, haben. Gegebenenfalls als Überzug auf der durch Strahlung depolymerisierbaren Schicht findet sich eine Barrierschicht, die dazu beiträgt, eine Vermischung mit der als nächstes aufgetragenen lichtempfindlichen Schicht zu verhindern. Geeignete Barrierschichten sind in der Technik bekannt. Barrierschichten sind beispielsweise Aufspinnglas-, Poly-(vinylalkohol)- und Polysulfonpolymerschichten. Die für diese Erfindung brauchbaren Polysulfone sind hochmolekulare Polymere, die Sulfongruppen und aromatische Kerne in der Hauptpolymerkette enthalten. Die Polysulfone sind klare, starre, zähe Thermoplasten mit Glasübergangstemperaturen von 180 bis 250°C.

Die am meisten bevorzugten Polysulfone sind P 1700 und P 3500, die bei der Union Carbide erhältlich sind. Sie haben ein bevorzugtes mittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 9000 bis etwa 13 000 und sind lichtdurchlässig. Die Polysulfone werden in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Cyclohexanon oder Chlorbenzol gelöst. Aufspinnungsglas kann aus einem niedermolekularen Alkohol ausgesponnen werden, und Poly-(vinylalkohol) kann aus Wasser als Überzug aufgebracht werden. Das Überzugslösungsmittel sollte ein solches sein, das die Barriere löst, das aber die durch Strahlung depolymerisierbare Schicht nicht löst. Das Lösungsmittel wird dann beispielsweise durch Einbrennen während 30 min bei 130°C verdampft, um einen trockenen Überzug von etwa 0,15 bis etwa 0,25 µm zu erhalten. Wesentlich dickere Überzüge ergeben einen Endproduktesist, die Wandprofile mit einer Neigung von Untergröße haben. Diese sind eingehender in der US-PS 48 35 086 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird.

Oben auf der durch Strahlung depolymerisierbaren Schicht oder gegebenenfalls der Barrierschicht wird ein an sich bekannter Photoresist aufgebracht, der einen o-Chinondiazid-Photosensibilisator oder eine Kombination einer Verbindung, die bei Bestrahlung eine starke Säure bildet, und einer Verbindung, die wenigstens eine C-O-C-Bindung enthält, welche durch eine Säure aufgespalten werden kann, plus ein wasserunlösliches, in wäßrigem Alkali lösliches Bindemittelharz umfaßt. Diese lichtempfindliche Schicht muß aus einem Lösungsmittel, das die durch Strahlung depolymerisierbare Schicht oder die Barrierschicht nicht auflöst, als Überzug aufgebracht werden. Die lichtempfindliche Schicht muß auch für Energie nicht durchlässig sein, für die die durch Strahlung depolymerisierbare Schicht empfindlich ist. Geeignete Bindemittelharze sind beispielsweise, aber nicht ausschließlich, Novolak- und Polyvinylphenolpolymere. Cresol-Formaldehyd-Novolake sind am meisten bevorzugt.

Die Herstellung von Novolakharzen, die zur Gewinnung lichtempfindlicher Zusammensetzungen verwendet werden können, ist in der Technik bekannt. Ein Verfahren zu ihrer Herstellung ist in Chemistry and Application of Phenolic Resins, A. Knop und W. Scheib, Springer Verlag, New York, 1979 in Kapitel 4 beschrieben, auf welches hier Bezug genommen wird. Ähnlich ist die Verwendung von o-Chinondiaziden dem Fachmann bekannt, wie durch Light Sensitive Systems, J. Kosar, John Wiley & Sons, New York, 1965, Kapitel 7.4 zu demonstrieren ist, auf welches hier Bezug genommen wird. Diese bevorzugten Sensibilisatoren, die eine Komponente der vorliegenden UV-Resistzusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung umfassen, werden aus der Gruppe der substituierten Naphthochinondiazid-Sensibilisatoren ausgewählt, die in der Technik bequemerweise in positiven Photoresistrezepturen verwendet werden. Solche sensibilisierenden Verbindungen sind beispielsweise in den US-Patentschriften 27 97 213, 31 06 465, 31 48 983, 31 30 047, 32 01 329, 37 85 825 und 38 02 885 beschrieben. Brauchbare Photosensibilisatoren sind beispielsweise Naphthochinon-(1,2)-diazid-5-sulfonylchlorid und Naphthochinon-(1,2)-diazid-4-sulfonylchlorid, die mit Phenolverbindungen, wie Hydroxybenzophenonen, kondensiert sind. Lichtempfindliche Zusammensetzungen, die eine Kombination einer Verbindung, welche unter Bestrahlung eine Säure erzeugt, mit einer Verbindung, die eine C-O-C-Bindung enthält, welche durch eine Säure aufgespalten werden kann, lehrt die US-PS 41 01 323, auf die hier Bezug genommen wird.

Bei der bevorzugten Ausführungsform liegen die festen Teile der Photoresistzusammensetzung, d. h. das alkalilösliche Harz und die lichtempfindliche Komponente, vorzugsweise im Bereich von 15 bis etwa 99% Harz und von etwa 1 bis etwa 85% lichtempfindliche Komponente. Ein stärker bevorzugter Bereich für das Harz läge bei etwa 50 bis etwa 90 und am meisten bevorzugt bei etwa 65 bis etwa 90 Gew.-% der festen Resistteile. Ein stärker bevorzugter Bereich der lichtempfindlichen Komponente läge bei etwa 10 bis etwa 50 und stärker bevorzugt bei etwa 10 bis etwa 35 Gew.-% der festen Resistteile. Die Überzugslösungsmittel können in der Gesamtzusammensetzung in einer Menge von bis zu etwa 95 Gew.-% der Zusammensetzung vorliegen. Vorzugsweise ist der Lösungsmittelgehalt derart, daß die Gesamtfeststoffe etwa 5 bis etwa 50 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung umfassen. Die Lösungsmittelauswahl hängt von dem beabsichtigten Überzugsverfahren, der erwünschten Überzugsdicke und den Trocknungsbedingungen ab. Geeignete Lösungsmittel für die lichtempfindliche Zusammensetzung nach der Erfindung sind beispielsweise Ether (z. B. Tetrahydrofuran), Alkohole (z. B. n-Propanol), Alkoholether (z. B. Ethylenglycolmonoethylether) (z. B. Butylacetat), aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Xylol), oder es können auch Gemische von Lösungsmitteln verwendet werden. Prinzipiell können alle Lösungsmittel, die nicht irreversibel mit den Komponenten des Überzuges reagieren und auch nicht die darunterliegenden Schichten auflösen, verwendet werden. Teilether von Glycolen, besonders Ethylen- oder Propylenglycolmonoethylether, und ihre Ester sind besonders bevorzugt. Eine bevorzugte Lösungsmittelzusammensetzung umfaßt Propylenglycolmonomethylether oder dessen Acetat. Lösungsmittel können auch Xylol, Butylacetat und Cellosolveacetat einschließen.

Zusatzstoffe, wie Färbemittel, Farbstoffe, streifenverhindernde Mittel, Weichmacher, Haftvermittler, Geschwindigkeitsverbesserer, Lösungsmittel und oberflächenaktive Mittel, wie nichtionische oberflächenaktive Stoffe, können der Lösung von Harz, Sensibilisator und Acetat zugesetzt werden, bevor die Lösung als Überzug aufgebracht wird. Beispiele von Farbstoffzusätzen, die zusammen mit den Photoresistzusammensetzungen nach der Erfindung verwendet werden können, sind Methylviolett 2B (C. I. Nr. 42 535), Kristallviolett (C. I. Nr. 42 555), Malachitgrün (C. I. Nr. 42 000), Victoriablau B (C. I. Nr. 44 045) und Neutralrot (C. I. Nr. 50 040) in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harz und Sensibilisator. Die Farbstoffzusätze tragen dazu bei, erhöhte Auflösung durch Hemmung der Rückstreuung von Licht aus dem Substrat heraus zu liefern.

Streifenverhindernde Mittel können in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harz und Sensibilisator, verwendet werden. Weichmacher, die verwendet werden können, sind beispielsweise Phosphorsäuretri-(beta-chlorethyl)ester, Stearinsäure, Dikampfer, Polypropylen, Acetalharze, Phenoxyharze und Alkylharze in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harz und Sensibilisator. Die Weichmacherzusätze verbessern die Überzugseigenschaften des Materials und ermöglichen die Aufbringung eines Filmes auf dem Substrat, der glatt und von gleichmäßiger Dicke ist.

Haftungsfördernde Mittel, die verwendet werden können, sind beispielsweise beta-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-ethyltrimethoxysilan, p-Methyldisilanmethylethylmethacrylat, Vinyltrichlorsilan und gamma-Aminopropyltriethoxysilan in einer Menge bis zu 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harz und Photosensibilisator.

Geschwindigkeitsverbesserer, die verwendet werden können, sind beispielsweise Picrinsäure, Nicotinsäure oder Nitrozimtsäure in einer Gewichtsmenge von bis zu 20%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harz und Sensibilisator. Diese Verbesserer neigen dazu, die Löslichkeit des Photoresistüberzuges sowohl in den belichteten als auch in den unbelichteten Bereichen zu erhöhen, so daß sie bei Anwendungen benutzt werden, wenn die Entwicklungsgeschwindigkeit die vorrangige Überlegung ist, selbst wenn dadurch etwas vom Kontrastgrad geopfert wird. Das heißt, während die belichteten Bereiche des Photoresistüberzuges schneller durch den Entwickler gelöst werden, bewirken die Geschwindigkeitsverbesserer auch einen größeren Verlust an Photoresistüberzug aus den unbelichteten Bereichen.

Die nichtionischen oberflächenaktiven Mittel, die verwendet werden können, sind beispielsweise Nonylphenoxypoly-(ethylenoxy)-ethanol, Octylphenoxy-(ethylenoxy)-ethanol und Dinonylphenoxypoly-(ethylenoxy)-ethanol in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Harz und Sensibilisator.

Die bereitete Resistlösung kann auf der durch Strahlung depolymerisierbaren Schicht oder der Barrierschicht nach irgendeiner üblichen, in der Photoresisttechnik verwendeten Methode, wie durch Eintauchen, Besprühen, Verwirbeln oder Spinnbeschichten, aufgebracht werden. Beim Spinnbeschichten beispielsweise kann die Resistlösung für den Prozentsatz des Feststoffgehaltes so eingestellt werden, daß man einen Überzug der erwünschten Dicke bei der benutzten Spinnvorrichtung und der für das Spinnverfahren zugelassenen Zeit bekommt.

Nachdem die Lösung der Resistzusammensetzung als Überzug auf der darunterliegenden Schicht aufgebracht ist, wird der Gegenstand auf etwa 80 bis 105°C erhitzt, bis im wesentlichen das gesamte Lösungsmittel verdunstet ist und nur ein dünner Überzug von Photoresistzusammensetzung in der Größenordnung von 0,5 bis 1,5 µm Dicke zurückbleibt.

Die lichtempfindliche obere Schicht wird dann bildweise aktivierender Energie nach einem für den Fachmann bekannten Methode ausgesetzt. Die Bildbereiche werden dann mit einem geeigneten Entwickler, wie einem wäßrig-alkalischen Entwickler, entfernt.

Ein geeigneter Entwickler ist AZ Developer, der von der AZ Photoresist Products Group der Hoechst Celanese Corporation, Somerville, New Jersey erhältlich ist. Die gegebenenfalls vorhandenen Barrierschichtabschnitte, die unter den entfernten Abschnitten der lichtempfindlichen Schicht liegen, werden dann mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt. Dieses kann irgendein Material sein, das die freiliegenden Abschnitte der Barrierschicht entfernt, aber nicht die lichtempfindlichen oder durch Strahlung depolymerisierbaren Schichten entfernt. Ein bevorzugtes Material ist Chlorsulfon für Polysulfone, wäßriges Alkali für Poly-(vinylalkohol) und Fluorwasserstoffsäure für aufgesponnene Glasbarrierschichten.

Die durch Bestrahlung depolymerisierbare Schicht wird dann mit Hilfe einer insgesamt überflutenden Belichtung durch die obere lichtempfindliche Schicht belichtet. Die Belichtung kann mit Hilfe eines Elektronenstrahls, mittels eines Ionenstrahls oder mit Röntgenstrahlung erfolgen, doch erfolgt sie meistens mit tiefer UV-Strahlung, d. h. bei einer Wellenlänge von etwa 220 bis 260 nm. Es ist wichtig, daß die nicht entfernten Abschnitte der lichtempfindlichen Schicht keine wesentliche Energiemenge, gegenüber der die untere durch Strahlung depolymerisierbare Schicht empfindlich ist, überträgt, um wirksam als eine Belichtungsmaske zu fungieren. Die belichtete untere durch Strahlung depolymerisierbare Schicht wird dann entfernt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird der depolymerisierte Abschnitt mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entfernt.

Obwohl im allgemeinen die Verwendung von o-Chinondiazid-Photosensibilisatoren positiv wirkende Systeme liefert, soll die vorliegende Erfindung nicht hierauf beschränkt sein. Die Erfindung umschließt auch die sogenannten Bildumkehrverfahren, bei denen durch geeignete Zusätze zu der Photoresistzusammensetzung und/oder durch zusätzliche Verfahrensstufen die o-Chinondiazidschicht auch negative Bilder erzeugen kann. Dies kann durch Einschluß einer vernetzenden Verbindung, wie Dimethylolparacresol, in die Photoresistschicht geschehen.

Das folgende Beispiel dient der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel

Eine Probe von Maleimid/t-Butylstyrol-Copolymer wird mit einem M_w 100 000, M_n 15 300 und Disp 6,6 hergestellt. 1,01 g dieses Polymers wird in 3,016 g Diglyme unter Rühren während etwa 2 h gelöst. Eine Probe dieser Zusammensetzung wird auf ein Siliciumplättchen mit einem Durchmesser von 5 inch mit 7700 U/min aufgesponnen und in einem Ofen 1 h bei 80°C getrocknet, um einen Überzug von 1,99 µm zu ergeben. Die folgenden Zusammensetzungen werden hergestellt:

Barrierschichtzusammensetzung
Wäßrige Lösung von Poly-(vinylalkohol)
Lichtempfindliche Oberschicht:

20,8 Cresol-Formaldehydharz

6,5 Kondensationsprodukt von Trihydroxybenzophenon und 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid
72,7 AZ-Verdüner, erhältlich bei der Hoechst Celanese Corporation

Die Barrierschicht wird aufgesponnen und erhitzt, um einen Barrierefilm von 0,2 µm zu ergeben. Die obere Schicht wird mit 5000 U/min aufgesponnen und 30 min auf 85°C erhitzt, um einen Film von 1,1 µm zu ergeben.

Die obere Schicht wird unter Verwendung eines Schrittmachers mit 436 nm belichtet und in einem anorganischen Alkalientwickler entwickelt. Die Barrierschicht wird entfernt. Sodann wird durch eine überflutende UV-Belichtung mit 10 000 mJ/cm² belichtet, um das Copolymere der unteren Schicht zu depolymerisieren und so den belichteten Bereich in einem Entwickler löslich zu machen. Linien und Abstände werden nach der Entwicklung leicht aufgelöst.

Eine Probe des depolymerisierten Copolymers wird gewonnen, in Tetrahydrofuran gelöst und filtriert. Sie wird durch GPC analysiert und ergibt ein M_w von 13 500, ein M_n von 2700 und ein Disp. von 4,9. Es ist ersichtlich, daß das Molekulargewicht um 87% herabgesetzt wurde.

Patentansprüche

1. Lichtempfindlicher Gegenstand mit zwei Niveaus mit einem Substrat und einer auf dem Substrat als Überzug aufgetragenen durch Strahlung depolymerisierbaren Zusammensetzung, wobei diese Zusammensetzung ein Copolymer mit wenigstens etwa 10 bis 90 Mol-% Maleimideinheiten und etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Einheiten einer Styrolverbindung aus der Gruppe Styrol, α-Methylstyrol, 4-(C₁–C₅-Alkyl)-styrol, 2,4-Di-(C₁–C₅-alkyl)-styrol oder eines Monomers der Formel CH₂=CR_aM, worin R_a H oder (C₁–C₅)-Alkyl ist und worin M CN oder –CO₂R_b ist, worin R_b (C₁–C₃)-Alkyl ist, sowie mit 0 bis nicht mehr als etwa 90 Mol-% N-(C₁–C₅-Alkyl)-substituierten Maleimideinheiten umfaßt, wobei dieses Copolymer ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 2 000 000 hat, sowie mit einer Schicht einer lichtempfindlichen Zusammensetzung über der durch Strahlung depolymerisierbaren Zusammensetzung, wobei diese lichtempfindliche Zusammensetzung im Gemisch wenigstens ein wasserunlösliches, in wäßrigem Alkali lösliches oder quellbares Bindemittelharz in ausreichender Menge, um ein im wesentlichen gleichmäßiges Gemisch zu bilden, und eine ausreichende Menge wenigstens einer lichtempfindlichen Komponente, um der lichtempfindlichen Zusammensetzung Lichtempfindlichkeit zu verleihen, umfaßt und wobei die lichtempfindliche Komponente ein o-Chinondiazid oder eine Kombination einer Verbindung, die bei der Bestrahlung eine starke Säure bildet, und einer Verbindung, die wenigstens eine C-O-C-Bindung enthält, die durch eine Säure aufgespalten wird, umfaßt.
2. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er zusätzlich eine Barrierschicht zwischen der Schicht der durch Strahlung depolymerisierbaren Zusammensetzung und der Schicht mit lichtempfindlicher Zusammensetzung hat, wobei diese Barrierschicht in der Lage ist, ein Vermischen der Schicht mit durch Strahlung depolymerisierbarer Zusammensetzung und der Schicht mit lichtempfindlicher Zusammensetzung zu verhindern.
3. Gegenstand nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht ein Polysulfonpolymer, Poly-(vinylalkohol) oder Glas umfaßt.
4. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe Silicium, Aluminium, Polymerharze, Siliciumdioxid, dotiertes Siliciumdioxid, Siliciumnitrid, Tantal, Kupfer, Polysilicon, Polysilicium, Keramik, Aluminium/Kupfer-Gemische, Galliumarsenid und Verbindungen der Gruppen III/V umfaßt.
5. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 100 000 hat.
6. Gegenstand nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer ein Molekulargewicht von etwa 10 000 bis etwa 90 000 hat.
7. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Zusammensetzung ein Bindemittel aus der Gruppe der Novolake und Polyvinylphenole, umfaßt.
8. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht ein Naphthochinon-(1,2)-diazid-4- oder -5-sulfonylchlorid, das mit einem Hydroxybenzophenon oder Hydroxyalkylphenol kondensiert ist, umfaßt.
9. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht ein Cresol-Formaldehyd-Novolakharz und ein mit einem Trihydroxybenzophenon kondensiertes Naphthochinon-(1,2)-diazid-4- oder -5-sulfonylchlorid umfaßt.
10. Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht zusätzlich einen oder mehrere Zusatzstoffe aus der Gruppe der Färbemittel, Antistreifenbildungsmittel, Weichmacher, Haftungsvermittler, Beschleuniger, Lösungsmittel, Vernetzer und oberflächenaktiven Mittel umfaßt.
11. Gegenstand nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungsmittel Propylenglycolmonoalkyletheracetat und/oder Propylenglycolmonoalkylether sind.
12. Verfahren zur Erzeugung eines Bildes, dadurch gekennzeichnet, daß man eine durch Strahlung depolymerisierbare Zusammensetzung auf einem Substrat als Überzug aufbringt und trocknet, wobei die Zusammensetzung ein Copolymer mit wenigstens etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Maleimideinheiten und etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Einheiten einer Styrolverbindung aus der Gruppe Styrol, α-Methylstyrol, 4-(C₁–C₅-Alkyl)-styrol, 2,4-Di-(C₁–C₅)-alkyl)-styrol oder eines Monomers der Formel CH₂=R_aM, worin R_a H oder (C₁–C₅)-Alkyl ist und worin M CN oder –CO₂R_b ist, worin R_b (C₁–C₃)Alkyl bedeutet, sowie mit 0 bis nicht mehr als etwa 90 Mol-% N-(C₁–C₅-Alkyl)-substituierten Maleimideinheiten umfaßt, wobei dieses

Copolymer ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 2 000 000 hat, und sodann bildweise diese Zusammensetzung ausreichend Ultraviolettlicht, einem Elektronenstrahl, Ionenstrahl oder Röntgenstrahlen aussetzt, um die Zusammensetzung zu zersetzen und die bildweise belichteten Bereiche in einer wäßrigen alkalischen Lösung lösbar oder quellbar zu machen, und dann die bildweise belichteten Bereiche mit einer wäßrigen alkalischen Lösung, die die bildweise nicht belichteten Bereiche im wesentlichen nicht entfernt, bildweise entfernt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Belichtungsstufe mit Ultraviolettstrahlung mit einer Wellenlänge von etwa 300 nm oder weniger durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Belichtungsstufe mit Ultraviolettstrahlung mit einer Wellenlänge von etwa 220 bis etwa 260 nm durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklung mit einer wäßrigen alkalischen Lösung durchgeführt wird, die Natrium-, Kalium- oder Tetramethylammoniumhydroxid mit einer Konzentration von etwa 0,1 N bis etwa 0,3 N enthält.

16. Verfahren zur Erzeugung eines Bildes, dadurch gekennzeichnet, daß man auf einem Substrat eine durch Strahlung depolymerisierbare Zusammensetzung als Überzug aufbringt und trocknet, wobei diese Zusammensetzung ein Copolymer mit wenigstens etwa 10 bis etwa 90 Mol-% alle Imideinheiten und etwa 10 bis etwa 90 Mol-% Einheiten einer Styrolverbindung aus der Gruppe Styrol, alpha-Methylstyrol, 4-(C₁ - C₅-Alkyl)-styrol, 2,4-Di-(C₁ - C₃-alkyl)-styrol oder eines Monomers der Formel CH₂=CR_aM, worin R_a H oder (C₁ - C₃)-Alkyl ist und worin M CH oder -CO₂R_b ist, wobei R_b (C₁ - C₅)-Alkyl bedeutet, sowie mit 0 bis nicht als etwa 90 Mol-% N-(C₁ - C₃-Alkyl)-substituierten Maleimideinheiten umfaßt, wobei dieses Copolymer ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 2 000 000 hat, und dann über dieser durch Strahlung depolymerisierbaren Zusammensetzung eine Schicht einer lichtempfindlichen Zusammensetzung als Überzug aufbringt und trocknet, wobei diese lichtempfindliche Zusammensetzung im Gemisch wenigstens ein wasserunlösliches, in wäßrigem Alkali lösliches oder quellbares Bindemittelharz in ausreichender Menge zur Bildung eines im wesentlichen gleichmäßigen Gemisches und eine ausreichende Menge wenigstens einer lichtempfindlichen Komponente, um der lichtempfindlichen Zusammensetzung Lichtempfindlichkeit zu verleihen, umfaßt und wobei die lichtempfindliche Komponente ein o-Chinondiazid oder eine Kombination einer Verbindung, die bei Bestrahlung eine starke Säure bildet, und einer Verbindung, die wenigstens eine C-O-C-Bindung enthält, die durch eine Säure aufgespalten werden kann, umfaßt, und dann bildweise die lichtempfindliche Schicht bilderzeugender Energie aussetzt, die Nichtbildbereiche der lichtempfindlichen Schicht mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler entfernt und dann die durch Strahlung depolymerisierbare Schicht insgesamt ausreichend bilderzeugender Energie aussetzt, für die die Bildbereiche der lichtempfindlichen Schicht im wesentlichen nicht übertragend sind, und dann die Bildbereiche der durch Strahlung depolymerisierbaren Schicht und die Nichtbildbereiche der lichtempfindlichen Schicht entfernt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche Schicht mit Ultraviolettstrahlung mit einer Wellenlänge von wenigstens etwa 300 nm belichtet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Belichtung der durch Strahlung depolymerisierbaren Schicht mit Röntgenstrahlen, Ionenstrahlen, Elektronenstrahlen oder Ultraviolettstrahlung mit einer Wellenlänge von etwa 300 nm oder weniger erfolgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtbelichtungsstufe mit Ultraviolettstrahlung mit einer Wellenlänge von etwa 220 bis etwa 260 nm erfolgt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß beide Entfernstufen mit einer wäßrigen alkalischen Lösung durchgeführt werden, die Natrium-, Kalium- oder Tetramethylammoniumhydroxid mit einer Konzentration von etwa 0,1 N bis etwa 0,3 N enthält.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich eine Barrierschicht auf der durch Strahlung depolymerisierbaren Schicht vor dem Aufbringen des Überzugs der lichtempfindlichen Schicht als Überzug aufgebracht und getrocknet wird und daß vor der Gesamtbelichtung die Bereiche der Barrierschicht, die unter den Nichtbildbereichen der lichtempfindlichen Schicht liegen, mit einem Lösungsmittel entfernt werden, welches Bereiche der durch Strahlung depolymerisierbaren Schicht nicht wesentlich entfernt, und daß die Barrierschicht nach der Gesamtbelichtungsstufe entfernt wird.

Two level light sensitive system with radiation de-polymerisable coat - with light sensitive top coat forming mask, giving resist with good contrast

Patent number: DE4039334
Publication date: 1991-07-04
Inventor: OSUCH CHRISTOPHER E [US]; MACFARLAND
MICHAEL J [US]; BRAHIM-JANKAUSKAS KARIME [US]
Applicant: HOECHST CELANESE CORP [US]
Classification:
- international: G03F7/022; G03F7/039; G03F7/095; G03F7/11;
G03F7/32
- european: G03F7/095
Application number: DE19904039334 19901210
Priority number(s): US19890458005 19891228

Abstract of DE4039334

Light-sensitive object with 2 levels has (a) a substrate; (b) a radiation-depolymerisable coating; and (c) a light-sensitive top coat. Coating (b) contains a copolymer (I) of ca. 10-90 mole-% maleimide units, ca. 10-90 mole-% units of a styrene cpd., i.e. styrene, alpha-methylstyrene, 4-(1-5C alkyl)-styrene or 2,4-di-(1-5C alkyl)-styrene, or an (alkyl)acrylonitrile or alkyl (alkyl)acrylate monomer of the formula $\text{CH}_2=\text{CRaM}$ (Ra = H or 1-5C alkyl; M = CN or $-\text{CO}_2\text{Rb}$; Rb = 1-5C alkyl); and 0-90 mole-% N-(1-5C alkyl)-maleimide units. (I) has a mol.wt. of ca. 5000-2000000. Coating (c) contains a water-insol. binder resin (II), which dissolves or swells in aq. alkali, in an amt. giving a homogeneous mixt. and enough light-sensitive component(s) (III) to impart photosensitivity, (III) being an o-quinone diazide or a combination of a cpd. forming a strong acid on exposure and a cpd. contg. acid-hydrolysable C-O-C linkage(s). The material may also have (d) a barrier layer between (b) and (c), to prevent these mixing. (d) pref. consists of a polysulphone polymer, PVA or glass. (I) has a mol.wt. of ca. 5000-100000, esp. 10000-90000. (II) is a novolak or polyvinyl phenol; and (III) a naphthoquinone-(1,2)-diazide-4- or -5-sulphonyl chloride condensed with a hydroxybenzophenone or hydroxyalkylphenol. In particular, (II) is a cresol-HCHO novolak and (III) naphtho-quinone-(1,2)-diazide-4- or -5-sulphonyl chloride condensed with a trihydroxybenzophenone. Coating (c) may also contain a colourant, streaking inhibitor, plasticiser, adhesion promoter, accelerator, solvent, crosslinker and/or surfactant. The solvent pref. is propylene glycol monoalkyl ether acetate and/or propylene glycol monoalkyl ether. **USE/ADVANTAGE** - The photoresist gives good image contrast. It is useful Si, Al, polymer resin, (doped) SiO_2 , Si_3N_4 , Ta, Cu, polysilicone, poly-Si, ceramics, Al/Cu mixts., GaAs and/or gp. III/V cpd. substrates.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide